

PAT-NO: JP404261454A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04261454 A  
TITLE: POLYORGANOSILOXANE-BASED EMULSION  
PUBN-DATE: September 17, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAMURA, KATSUHIRO  
MATSUBARA, YASUNORI  
HIRAHARU, AKIO  
MATSUMOTO, MAKOTO  
ZENBAYASHI, MICHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
TOSHIBA SILICONE CO LTD

COUNTRY

N/A  
N/A

APPL-NO: JP03042171  
APPL-DATE: February 15, 1991

INT-CL (IPC): C08L033/06, C08F002/44 , C08G077/04 , C09D004/06 ,  
C09D005/02  
                  , C09D133/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title emulsion excellent in weatherability, adherability, water resistance and heat resistance, especially suitable as a water base coating by polymerizing a specific monomer component in the presence of an aqueous dispersion of polyorganosiloxane polymer.

CONSTITUTION: The objective emulsion can be obtained by polymerization, in the presence of (A) an aqueous dispersion of 1-90 pts.wt., on a solid basis, of a polyorganosiloxane polymer produced by condensation between A<SB>1</SB>: an

organosiloxane and A<SB>2</SB>: 0.02-20wt.%, based on a total of A<SB>1</SB>+A<SB>2</SB>, of a graft crossing agent, pref. a compound having (1) unsaturated group of the formula (R<SB>2</SB> is H or 1-6C alkyl; n is integer, 0-12) and (2) alkoxysilyl group (pref. p-vinylphenylmethyldimethoxysilane), of (B) 99-10 pts.wt. of a monomer component comprising B<SB>1</SB>: 19.5-99.5wt.% of a (meth)acrylic 1-10C alkyl ester, B<SB>2</SB>: 0.5-15wt.% of an ethylene-based unsaturated carboxylic acid [pref. (meth)acrylic acid] and B<SB>3</SB>: 0-80wt.% of another copolymerizable monomer.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1992-360932

DERWENT-WEEK: 199938

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organo-polysiloxane contg. compsn. used for  
paint -  
obtd. by polymerising alkyl (meth)acrylate!,  
ethylenically unsatd. carboxylic acid and other  
polysiloxane aq. polymerisable monomer in presence of  
dispersion

PATENT-ASSIGNEE: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD[JAPS] , TOSHIBA  
SILICONE  
KK[TSIL]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0042171 (February 15, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 04261454 A</u>	September 17, 1992	N/A
010 C08L 033/06		
JP 2934328 B2	August 16, 1999	N/A
010 C08L 051/08		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 04261454A	N/A	1991JP-0042171
February 15, 1991		
JP 2934328B2	N/A	1991JP-0042171
February 15, 1991		
JP 2934328B2	Previous Publ.	JP 4261454
N/A		

INT-CL (IPC): C08F002/44, C08F283/12 , C08F290/06 , C08G077/04 ,  
C08L033/06 , C08L051/08 , C09D004/06 , C09D005/02 , C09D133/10 ,  
C09D151/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04261454A

BASIC-ABSTRACT:

Emulsion is obtd. by polymerisation of 99-10 pts. wt. monomer  
component (IV)

comprising (a), (b) and (c), in the presence of a water-dispersion of 1-90 pts.

wt. (as solid) of polyorganosiloxane (III) ((III) + (IV) = 100 wt. pts.) obtd.

by co-condensation of organosiloxane (I) and 0.02-20 wt.% (based on total of

(I) and (II)) of graft-crossing substance (II). (a) comprises 19.5-99.5 wt.%

1-10C alkyl(meth)acrylate. (b) comprises 0.5-15 wt.% ethylenically unsatd.

carboxylic acid and (c) comprises 0-80 wt.% other polymersable monomer.

The graft-crossing substance (II) pref. contains an unsatd. gp. and alkoxy

silyl gp. of formula (i) ( $R_2 = H$  or 1-6C alkyl;  $n = 0-12$ ). The cpd. (I) is

p-vinylphenyl methyl dimethoxy silane or 2-(p-vinylphenyl) ethyl methyl

dimethoxy silane. (a) is methyl (meth)acrylate, (b) is (meth)acrylic acid and

(c) is 1,3-butadiene or styrene.

USE - Used for paint. In an example of the prepn. of polyorganosiloxane-contg.

latex, dodecylbenzene sulphonic acid (2.0 wt. pts.) contained in distilled

water (300) is mixed in a mixt. of p-vinylphenyl methyl dimethoxy silane (1.5)

and octamethyl cyclotetrasiloxane (98.5) and stirred at 90 deg. C for 6 hrs.

and cooled at 5 deg. C for 24 hrs. to form latex. In the prepn. of an

emulsion, premix of ion exchange water (30 wt. pts), polyoxyethylene alkylphenyl ether sulphate ammonium salt (1.0), Na alkyl benzene sulphonate,

n-butylacrylate (40), methylmethacrylate (28), styrene (30) and acrylic acid

(2) is dropped in a mixt. of ion exchange water (70). The latex (10) and

polymerisation-initiator (0.3) at 80 deg. C for 4 hrs., and stirred at 85 deg.

C for 2 hrs. to form the emulsion.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ORGANO POLYSILOXANE CONTAIN COMPOSITION PAINT OBTAIN POLYMERISE

ALKYL METHO POLYACRYLATE ETHYLENIC UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-261454

(43)公開日 平成4年(1992)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/06	L J G	7242-4 J		
C 0 8 F 2/44	M C S	7442-4 J		
C 0 8 G 77/04	N U G	8319-4 J		
C 0 9 D 4/06	P D R	7242-4 J		
5/02				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-42171	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成3年(1991)2月15日	(71)出願人	000221111 東芝シリコーン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号
		(72)発明者	中村 克宏 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	松原 靖典 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 白井 重隆
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン系エマルジョン

(57)【要約】

【目的】 水性塗料に用いた場合に、塗膜に優れた耐候性、密着性、耐水性、耐熱性を付与し、また水性塗料以外の用途に用いた場合にも同様の優れた性質を有するエマルジョンを提供することを目的とする。

【構成】 オルガノシロキサン (I) に、グラフト交叉剤 (II) を (I) と (II) 成分の合計量に対し0.1～50重量%共縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1～90重量部の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル19.5～99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸0.5～15重量%、および(c) これらと共重合可能な他の単量体0～80% (ただし、(a) + (b) + (c) = 100重量%) からなる単量体成分 (IV) 99～10重量部 (ただし、(III) + (IV) = 100重量部) を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系エマルジョン。

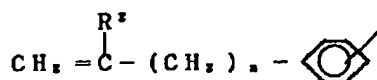
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノシロキサン (I) に、グラフト交差剤 (II) を (I) と (II) 成分の合計量に対し0.02～20重量%共縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1～90重量部 (固形分) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1～10の (メタ) アクリル酸アルキルエステル19.5～99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸0.5～15重量%、および (c) これらと共重合可能な他の単量体0～80% [ただし、(a) + (b) + (c) = 100重量%] からなる単量体成分 (IV) 99～100重量部 [ただし、(III) + (IV) = 100重量部] を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系エマルジョン。

【請求項2】 グラフト交差剤 (II) が化1

【化1】



(式中、R<sup>2</sup> は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、nは0～12の整数を示す) で表される不飽和基とアルコキシシリル基とを合わせ持つ化合物である請求項1記載のポリオルガノシロキサン系エマルジョン。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、単量体成分を重合して得られる、耐候性、密着性、耐水性、耐熱性に優れたポリオルガノシロキサン系エマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境保全および安全衛生のため、塗料の無公害化が強く要望されており、従来の溶剤型塗料の水系化が行われつつある。そのため、水性塗料の用途が拡大され、それにとまって水性塗料への要求性能が高度になっている。この要求性能のなかで、塗膜の耐久性は大きな解決課題として常に問題提起されている。従来の水性塗料は、耐候性において劣り、塗膜表面の劣化にともない、光沢を失ったり変色したりし、劣化が著しい場合には塗膜が剥離する場合がある。また、密着性、耐水性においても劣るため、基材と塗膜の間に水が侵入することによって膨れが生じる。例えば、外装用塗料の場合、これらの問題は非常に重要となる。これらの問題点を解決するために、例えば特開昭58-180563号公報には、アクリル系共重合体エマルジョンにシリコン樹脂エマルジョンを配合したものを塗料主成分として用いることが提案されている。しかしながら、アクリル系共重合体エマルジョンとシリコン樹脂エマルジョンとの相溶性が悪く、塗膜形成時に分離してしまい、十分な塗膜強度が得られない。

【0003】 また、特開昭62-267374号公報に

2

においては、デシルトリメトキシシランなどのオルガノアルコキシシランの存在下に、ビニル系単量体を乳化重合したものを塗料主成分として用いることが提案されている。しかしながら、安定した分散体が得られず、十分な耐候性、密着性、耐水性が得られない。耐候性の問題を解決するための一つの手段として、ポリオルガノシロキサン系共重合体とビニル系単量体とのグラフト共重合体を塗料主成分として用いることが考えられる。このグラフト共重合体の製造方法として、例えば特開昭61-106614号公報、特開昭62-81412号公報、特開平1-98609号公報などが提案されている。しかしながら、これらの共重合体を水性塗料に用いた場合、ポリオルガノシロキサン系共重合体とビニル系単量体との相溶性が不十分のため十分な耐候性が得られず、例えば外装塗料などの厳しい外的条件下には適さない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような従来技術の課題を背景になされたもので、水性塗料に用いた場合、塗膜に優れた耐候性、密着性、耐水性、耐熱性を付与し、また水性塗料以外の用途に用いた場合にも同様の優れた性質を有するエマルジョンを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、オルガノシロキサン (I) に、グラフト交差剤 (II) を (I) と (II) 成分の合計量に対し0.02～20重量%共縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1～90重量部 (固形分) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1～10の (メタ) アクリル酸アルキルエステル19.5～99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸0.5～15重量%、および (c) これらと共重合可能な他の単量体0～80% [ただし、(a) + (b) + (c) = 100重量%] からなる単量体成分 (IV) 99～100重量部 [ただし、(III) + (IV) = 100重量部] を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系エマルジョンを提供するものである。

【0006】 本発明に使用されるオルガノシロキサン (I) は、例えば一般式 R<sup>1</sup> · SiO<sub>(4-n)/2</sub> (式中、R<sup>1</sup> は置換または非置換の1価の炭化水素基であり、nは0～3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサン (I) の有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。また、前記平均組成式中、nの値は0～3の整数である。

【0007】 オルガノシロキサン (I) の具体例として

3

は、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。なお、このオルガノシロキサン(Ⅰ)は、あらかじめ縮合された、例えばポリスチレン換算の重量平均分子が500~10,000程度のポリオルガノシロキサンであってもよい。また、オルガノシロキサン(Ⅰ)が、ポリオルガノシロキサンである場合、その分子鎖末端は、例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されていてもよい。

【0008】次に、本発明で使用するグラフト交差剤(Ⅱ)は、例えば次のものを挙げることができる。①化

2  
【化2】



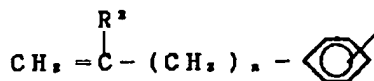
(式中、R<sup>6</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基、rは1~6の整数、sは0~2の整数を示す。)

具体例；γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン

これらのグラフト交差剤(Ⅱ)のうち、特に好ましくは前記④で表される不飽和基とアルコキシシリル基とをあわせ持つ化合物である。

【0009】この④グラフト交差剤について、さらに詳述すると、前記一般式のR<sup>2</sup>としては、水素原子または炭素数1~6のアルキル基であるが、水素原子または炭素数1~2のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは水素原子またはメチル基である。これらの④グラフト交差剤としては、具体的にはp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(m-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、1-(m-ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルフェノキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-(o-ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2-ジメトキシジシラン、1-(p-ビニルフェニル)-1,1-ジフェニル-3-エチル-3,3-ジエトキシジシロキサン、m-ビニルフェニル-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジフェニルシラン、[3-(p-イソプロペニルベンゾイルアミノ)プロピル]フェニルジプロポキシシランなどのほか、これらの混合物を挙げることができる。④グラフト交差剤としては、好ましくはp-ビニルフェニルメチ

4



(式中、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1~6のアルキル基、nは0~12の整数、好ましくは0を示す)で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とをあわせ持つグラフト交差剤

⑤R<sup>3</sup>, SiO<sub>(3-p)/2</sub> (式中、R<sup>3</sup>はビニル基またはアリル基、pは0~2の整数を示す。)

10 具体例；ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン。

⑥HSR<sup>4</sup>, SiR<sup>5</sup>, O<sub>(3-q)/2</sub> (式中、R<sup>4</sup>は炭素数1~18の2価または3価の飽和脂肪族炭化水素基、R<sup>5</sup>は炭素数1~6の脂肪族不飽和基を含有しない1価の炭化水素基であり、qは0~2の整数を示す。)

具体例；γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン

ルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシランであり、さらに好ましくはp-ビニルフェニルメチルジメトキシシランである。この④グラフト交差剤を用いたものは、グラフト率の高いものが得られ、従って一段と優れた本発明の目的とするエマルジョンが得られる。

【0010】以上のグラフト交差剤(Ⅱ)の使用割合は、(Ⅰ)成分と(Ⅱ)成分の合計量中、0.02~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは0.5~5重量%であり、0.2重量%未満では得られるポリオルガノシロキサン系重合体(Ⅲ)と単量体成分(Ⅳ)とのグラフト重合において高いグラフト率が得られず、その結果、塗膜としての十分な強度が得られない。一方、グラフト交差剤(Ⅱ)の割合が20重量%を超えると、グラフト率は増大するが、グラフト交差剤(Ⅱ)の増加とともに重合体が低分子量となり、その結果、塗膜としての十分な強度が得られない。

40 【0011】ポリオルガノシロキサン系重合体(Ⅲ)は、前記オルガノシロキサン(Ⅰ)とグラフト交差剤(Ⅱ)とを、例えばアルキルベンゼンスルホン酸などの乳化剤の存在下にホモミキサーなどを用いて剪断混合し、縮合させることによって製造することができる。この乳化剤は、オルガノシロキサン(Ⅰ)の乳化剤として作用するほか、縮合開始剤となる。この乳化剤の使用量は、(Ⅰ)成分および(Ⅱ)成分の合計量に対して、通常、0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%程度である。なお、この際の水の使用量は、(Ⅰ)成分および(Ⅱ)成分合計量100重量部に対して、通常、100

5

～500重量部、好ましくは200～400重量部である。また、縮合温度は、通常、5～100℃である。なお、このようにして得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは30,000～1,000,000、さらに好ましくは50,000～300,000程度であり、30,000未満では得られる塗膜の強度が不十分であり、一方1,000,000を超えると密着性が低下する。

【0012】本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、このようにして得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)の水性分散体の存在下に、(a)アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b)エチレン系不飽和カルボン酸、および(c)これらと共重合可能な他の単量体からなる単量体成分(IV)を重合することによって得られる。

【0013】ここで、単量体成分(IV)を構成する(a)アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸1-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸1-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸1-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸1-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの(a)(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、1種単独でも、あるいは2種以上を併用することもできる。この(a)(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、得られるエマルジョンに弾性、強度、接着力を与えるために必須の成分であり、その割合は、単量体成分(IV)中、19.5～99.5重量%、好ましくは30～99重量%、さらに好ましくは40～98重量%であり、19.5重量%未満では弾性、強度に劣り、一方99.5重量%を超えると重合系の安定性が劣り、また接着力などが劣り好ましくない。

【0014】また、単量体成分(IV)を構成する(b)エチレン系不飽和カルボン酸としては、例えばイタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸などが挙げられ、好ましくは(メタ)アクリル酸である。これらの(b)エチレン系不飽和カルボン酸は、1種単独でも、あるいは2種以上を併用することもできる。この(b)エチレン系不飽和カルボン酸は、得られるエマルジョンの安定性と耐水性のバランスを高水準に保つために必須の成分であって、その使用量は、単量体成分(IV)中、0.5～15重量%、好ましくは0.5～10重量%であり、0.5重量%未満では得られるエマルジョンの安定性が低下し、一方15重量%を超えると耐水性に劣るものとなる。

6

【0015】さらに、(c)これらと共重合可能な他の単量体としては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；エチレン系不飽和ジカルボン酸の、酸無水物、モノアルキルエステル、モノアミド類；アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル系化合物；グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどを挙げることができるが、好ましくは1,3-ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、 $\alpha$ -メチルスチレンなどである。これらの(c)共重合可能な他の単量体は、1種単独でもあるいは2種以上を併用することができる。(c)共重合可能な他の単量体の使用量は、単量体成分(IV)中、0～80重量%、好ましくは20～60重量%であり、80重量%を超えると造膜性の低下、成膜後の変色、塗膜の収縮などの問題があり好ましくない。

【0016】ポリオルガノシロキサン系重合体(III)の水性分散体存在下で単量体成分(IV)を重合する際の仕込み組成は、(III)成分(固形分換算)が1～90重量部、好ましくは3～50重量部、さらに好ましくは5～30重量部であり、(IV)成分が99～1重量部、好ましくは97～50重量部、さらに好ましくは95～70重量部〔ただし、(III)+(IV)=100重量部〕である。ここで、ポリオルガノシロキサン系重合体(III)が1重量部未満では、十分な耐候性、密着性、耐水性が得られず、一方90重量部を超えると、塗膜としての十分な強度が得られず、また成膜性も悪化する。

【0017】なお、このようにして得られるポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体〔グラフト共重合体のほか、グラフトされていない(共)重合体を含む〕のグラフト率は、通常、5重量%以上、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上程度である。このように、ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体のグラフト率が高いと、グラフト共重合体とグラフトしなかった(共)重合体との間の界面接着力が増大し、成膜時に塗膜として十分な強度が得られる。

【0018】本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンを製造するに際しては、ポリオルガノシロキサン



系重合体 (III) の水性分散体に、単量体成分 (IV) を通常のラジカル重合によってグラフト重合することによって得られる。また、ラジカル重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどの有機ハイドロパーオキシド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方/スルホキシレート処方の混合処方などの還元剤との組み合わせによるレッドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2-カルバモイルアザイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物などを挙げることができ、好ましくは前記レッドックス系の開始剤である。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、使用される単量体成分 (IV) 100重量部に対し、通常、0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部程度である。

【0019】この際のラジカル重合法としては、乳化重合によって実施することが好ましい。乳化重合に際しては、公知の乳化剤、前記ラジカル開始剤、連鎖移動剤などが使用される。ここで、乳化剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルカリエステルスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、あるいはポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルなどのノニオン系乳化剤の1種または2種以上を挙げることができる。乳化剤の使用量は、単量体成分 (IV) に対して、通常、0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%程度である。連鎖移動剤としては、t-ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化合物が、単量体成分 (IV) に対して、通常、0.02~1重量%使用される。乳化重合に際しては、ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などのほかに、必要に応じて各種電解質、pH調整剤などを併用して、単量体成分 (IV) 100重量部に対して、通常、水を100~500重量部と、前記ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などを前記範囲内の量を使用し、重合温度5~100℃、好ましくは50~90℃、重合時間0.1~10時間の条件で乳化重合される。なお、この乳化重合の場合は、オルガノシロキサン (I) とグラフト交差剤 (II) との縮合によって得られる、ポリオルガノシロキサン系重合体 (III) を含有する水性分散体に、直接、単量体成分 (IV) およびラジカル開始剤を加えることによって実施することが好ましい。

【0020】また、前記各単量体 (a) ~ (c) 成分の

添加方法は特に制限されるものではなく、一括添加法、連続添加法あるいは分割添加法などの任意の方法が採用される。さらに、得られるエマルジョンの重合転化率は、99.5%以上であることが好ましい。さらに、本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得るに際して、シード重合を採用する場合には、ポリオルガノシロキサン系重合体 (III) をシード粒子とし、これに単量体成分 (IV) を加えて乳化重合すればよい。以上のようにして得られるポリオルガノシロキサン系エマルジョンのポリスチレン換算重量平均分子量は、特に限定されないが、皮膜の弾性・強度や接着性から好ましくは50,000~2,000,000、さらに好ましくは100,000~500,000であり、50,000未満では弾性、強度が不十分であり、一方2,000,000を超えると接着力が低下するので好ましくない。

【0021】また、本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、塗膜に優れた耐熱性や表面の強度・耐候性を付与するために、該エマルジョンを構成する重合体〔グラフト共重合体およびグラフトしていない (共) 重合体を含む〕の示差熱分析計により測定されるガラス転移温度の最も高い値は、通常、80℃以下、好ましくは-60℃~+60℃、さらに好ましくは-30℃~+30℃である。このガラス転移温度は、ポリオルガノシロキサン系重合体 (III) と単量体成分 (IV) の仕込み組成、あるいは単量体成分 (IV) 中の単量体の組成を調整することによって適宜、決定される。なお、本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンの粒子径は、好ましくは300~6,000Å、さらに好ましくは1,000~6,000Åの粒子が全粒子の80重量%以上である粒子径分布を持つことは望ましい。粒子径分布をこのような範囲にあるようになると、造膜性がよく、系の安定性が保たれ、かつ物性のバランスが取れるという効果を奏する。ここで、このエマルジョンの粒子径の調整は、乳化剤の量、重合温度などを調整することにより容易に実施することができる。

【0022】また、本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンの固形分濃度は、通常、20~70重量%、好ましくは30~60重量%程度である。以上のようにして得られる本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、優れた耐候性、密着性、耐水性を有するものであり、特に水性塗料に用いた場合、一層優れた効果が発揮される。本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、クリアー塗料、着色塗料双方に使用でき、木材、紙、合成樹脂、ガラス、金属、コンクリート、モルタル、セメント、スレート、大理石、陶磁器、セッコウ、皮革などのあらゆる基材に塗布することができる。従って、本発明のエマルジョンは、多種の用途に使用可能であるが、水性塗料として、特に建築内装・外装用、鋼構造物用、コンクリート構造物用、屋根用、建材用、PCM用、自動車塗装用、缶コーティング用、アルミコ

ーティング用に好適である。また、水性塗料以外に、粘着剤用、フローアポリッシュ用、セメント混和剤用、カーベットパッキング剤用、シーラント用、紙・繊維コーティングおよび含浸用としても使用できる。

#### 【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り重量部および重量％である。また、実施例中、各種の測定項目は、下記に従った。

#### ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)

ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は、理学電気 (株) 製の示差走査熱量分析計 (DSC) を用い、次の条件で測定した。  
① サンプルの約 5 g をガラス板に薄く引き伸ばし、25℃で7日間乾燥させ、ポリマーフィルムを得た。  
② 得られた乾燥フィルムの T<sub>g</sub> を測定した。単位は、℃である。

条件；昇温速度 20℃/分

雰囲気 チッ素ガス

サンプル量 20 mg

#### グラフト率

グラフト重合生成物の一定量 (X) をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とうし、遊離の重合体を溶解させる。次いで、遠心分離機を用いて回転数 23,000 rpm で30分間遠心分離し、不溶分を得る。次に、真空乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥させ、不溶分重量 (Y) を得、次式によりグラフト率を算出するものである。

グラフト率 (%) = { (Y) - { (X) × (グラフト重合生成物中の (III) 成分率) } } × 100 / { (X) × { (グラフト重合生成物中の (III) 成分の成分率) } }

#### 粒子径

大塚電子 (株) 製の LPA3100 Laser Particle Analyzer によって粒子径分布を測定し、粒子径が300~8,000 Åにある粒子の全粒子中の％を求めた。

#### 【0024】耐候性試験

サンシャインウエザーメーター (スガ試験機 (株) 製の Dew Cycle WEL-SUN-DC 型) (63℃) を用い、300時間暴露後、光沢保持率、黄変度を測定した。ここで、光沢は、JIS K5400 に基づき、60° 鏡面光沢度を測定した。光沢保持率の単位は、％である。また、黄変度は、SMカラーコンピューター (スガ試験機 (株) 製の SM-5-1S-3B 型) を用いて測定した。黄変度の単位は、ΔY<sub>i</sub> である。

#### 密着性

JIS K5400 の基盤目試験により測定し、下記に示す定められた評価点数によって判定を行った。

評価点数 = 10 ; 切り傷の1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれがない。

評価点 = 8 ; 切り傷の交点に僅かな剥がれがあって、正方形の一目一目に剥がれがなく、欠損部の面積は全正方形の5%以内。

評価点 = 6 ; 切り傷の両側と交点とに剥がれがあって、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%。

評価点 = 4 ; 切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~35%。

評価点 = 2 ; 切り傷による剥がれの幅は4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35~65%。

10 評価点 = 0 ; 剥がれの面積は、全正方形面積の65%以上。

#### 耐水性試験

蒸留水 (20℃) に24時間浸漬した後の塗膜の状態によって判定した。(塗料膜厚 = 500 μm)

◎・・・優秀

○・・・良好

△・・・普通

×・・・悪い

#### 耐熱性試験

20 ギャオープン中で120℃で24時間の熱処理を行い、その後の熱変色を肉眼で観察した。(塗料膜厚 = 500 μm)

○・・・熱変色なし。

△・・・熱変色が若干ある。

×・・・熱変色がおおいにある。

【0025】参考例1 (ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスの製造)

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸留水300部中に入れ、ホモミキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。この混合液を、コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90℃で6時間加熱し、5℃で24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られたポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスを、炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和した。

【0026】実施例1~2、比較例1~6

コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに、イオン交換水70部と、前記ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスと、重合開始剤0.3部を仕込み、気相部を15分間チッ素ガスで置換し、80℃に昇温した。別容器で、イオン交換水30部と、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩1.0部と、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部と、表1~2に示す各ビニル系単量体とを混合攪拌し、プレ乳化物を作り、4時間かけて前記フラスコ中に滴下した。滴下中は、チッ素ガスを導入しながら、80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌して反応を終了させた。

その後、25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整した。なお、ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスと、各ビニル系単量体の仕込み量は、表1〜3のとおりである。

### 実施例3

実施例1と同様のセパラブルフラスコに、イオン交換水70部と、参考例1で得られたポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスと、表1に示す各ビニル系単量体とを仕込み、気相部を15分間チッ素ガスで置換したのち、1時間攪拌した。80℃に昇温後、重合開始剤0.3部を加え、2時間攪拌を続け、反応を行ったのち、さらに85℃で2時間攪拌して反応を終了させた。反応中は、チッ素ガスを導入しながら行った。25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整した。なお、ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスと、各ビニル系単量体の仕込み量は、表1のとおりである。

### 実施例4

実施例1と同様のセパラブルフラスコに、イオン交換水70部と、重合開始剤0.3部を仕込み、気相部を15分間チッ素ガスで置換したのち、80℃に昇温させた。別容器で、イオン交換水30部と、参考例1で得られたポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスと、表1に示す各ビニル系単量体とを混合攪拌し、プレ乳化物を作り、4時間かけて前記フラスコ中に滴下した。滴下中は、チッ素ガスを導入しながら、80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌して反応を終了させた。その後、25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整した。なお、ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスと、各ビニル系単量体の仕込み量は、表1のとおりである。

### 実施例5

実施例1と同様のセパラブルフラスコに、イオン交換水70部と、参考例1で得られたポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスと、表1に示すビニル系単量体(A)と、重合開始剤0.3部を仕込み、気相部を15分間チッ素ガスで置換したのち、80℃に昇温させた。別容器で、イオン交換水30部と、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩1.0部と、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部と、表1に示すビニル系単量体(B)とを混合\*40

\*攪拌し、プレ乳化物を作り、4時間かけて前記フラスコ中に滴下した。滴下中は、チッ素ガスを導入しながら、80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌して反応を終了させた。その後、25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整した。なお、ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスと、各ビニル系単量体(A)〜(B)の仕込み量は、表1のとおりである。

### 【0027】比較例7

10 実施例1と同様のセパラブルフラスコに、イオン交換水70部と、重合開始剤0.3部を仕込み、気相部を15分間チッ素ガスで置換したのち、80℃に昇温させた。別容器で、イオン交換水30部と、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩1.0部と、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部と、表2に示す各ビニル系単量体とを混合攪拌し、プレ乳化物を作り、4時間かけて前記フラスコ中に滴下した。滴下中は、チッ素ガスを導入しながら、80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌して反応を終了させた。その後、25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整した。この共重合体ラテックスと参考例1で得られたポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスを混合した。各ビニル系単量体の仕込み量、およびポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスの混合量は表3に示すとおりである。

### 比較例8

30 ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスとして、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシランを加えない以外は、参考例1と同様にして得たものを用い、またビニル系単量体を表3の仕込み組成にする以外は、実施例1と同様にして重合した。結果を表3に示す。

### 比較例9〜10

ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスの量を変更する以外は、実施例1と同様にして重合した。結果を表3に示す。

### 【0028】試験例

実施例1〜5、比較例1〜10で得られたエマルジョンを用いて、下記配合処方に従って水性塗料を得た。結果を併せて表1〜3に示す。

### 水性塗料配合処方

	(部)
酸化チタン(石原産業(株)製、タイペークR-630)	27
分散剤(Rohm & Haas社製、オロタン731SD)	5
増粘剤[フジケミカル(株)製、A-5000]	2
可塑剤(イーストマン・ケミカル社製、テキサノール)	3
イオン交換水	3
ポリオルガノシロキサン系重合体エマルジョン(固形分濃度49.3%)	60

【表1】

(以下余白)

【0029】

		実 施 例				
		1	2	3	4	5(A/B)
配 合 処 方 部	(III)成分; 参考例1	10	30	10	10	10
	(IV)成分; nBA <sup>*1</sup>	40	40	25	25	4/21
	2EHA <sup>*2</sup>	-	-	30	30	5/25
	MMA <sup>*3</sup>	28	28	40	40	10/30
	ST <sup>*4</sup>	30	30	-	-	-
	AN <sup>*5</sup>	-	-	3	3	0/3
	AA <sup>*6</sup>	2	2	2	-	-
	IA <sup>*7</sup>	-	-	-	2	1/1
Tg (°C)		+10	+3	-15	-15	+6
グラフト率 (%)		74	82	86	80	96
粒子径 (Å)		1,900	2,100	1,700	2,000	2,100
評 価 結 果	耐候性; 光沢保持率	70	68	57	60	63
	黄変度	4	4	7	6	6
	密着性	8	8	10	10	10
	耐水性	○	○	◎	◎	◎
	耐熱性	○	○	○	○	○

【0030】

【表2】

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
配 合 処 方 部	(III)成分; 参考例1	10	10	10	10	10	10
	(IV)成分; nBA <sup>*1</sup>	15	50	40	50	-	-
	2EHA <sup>*2</sup>	-	-	-	-	-	-
	MMA <sup>*3</sup>	-	50	30	-	35	-
	ST <sup>*4</sup>	80	-	30	30	60	70
	AN <sup>*5</sup>	-	-	-	-	-	30
	AA <sup>*6</sup>	5	-	-	10	5	-
	IA <sup>*7</sup>	-	-	-	10	-	-
Tg (°C)		+55	+1	+15	+8	+93	+90
グラフト率 (%)		79	70	77	80	87	83
粒子径 (Å)		2,000	1,900	1,900	1,700	2,100	2,100

15		16					
評価結果	耐候性；						
	光沢保持率	60	65	68	68	67	63
	黄変度	5	6	6	7	6	5
	密着性	2	2	8	8	0	0
	耐水性	○	×	×	×	○	×
	耐熱性	△	×	×	○	△	△

【0031】

【表3】

		比較例			
		7	8	9	10
配合処方部	(III)成分； 参考例1	10	(10)	0.5	95
	(IV)成分； nBA <sup>*1</sup>	40	40	40	40
	2EHA <sup>*2</sup>	-	-	-	-
	MMA <sup>*3</sup>	28	28	28	28
	ST <sup>*4</sup>	30	30	30	30
	AN <sup>*5</sup>	-	-	-	-
	AA <sup>*6</sup>	2	2	2	2
	IA <sup>*7</sup>	-	-	-	-
Tg (°C)		+9	+10	+13	-88
グラフト率 (%)		0	3	92	4
粒子径 (Å)		1,800	1,500	1,900	2,800
評価結果	耐候性；				
	光沢保持率	38	28	37	70
	黄変度	10	12	10	7
	密着性	0	0	4	10
	耐水性	△	△	△	×
	耐熱性	○	○	△	○

【0032】なお、表1～3における\*1～\*7は、次のような化合物である。

- \*1) nBA=アクリル酸n-ブチル
- \*2) 2EHA=アクリル酸2-エチルヘキシル
- \*3) MMA=メタクリル酸メチル
- \*4) ST=スチレン
- \*5) AN=アクリロニトリル
- \*6) AA=アクリル酸
- \*7) IA=イタコン酸

【0033】表1から明らかなように、実施例1～5は、本発明の範囲のエマルジョンを用いた水性塗料の例であり、本発明の目的とする水性塗料が得られている。これに対し、表2～3から明らかなように、比較例1は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量が本

発明の範囲未満の例であり、密着性、耐候性に劣る。

比較例2は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量が本発明の範囲を超え、かつエチレン性不飽和カルボン酸の使用量が本発明の範囲未満の例であり、密着性、耐水性、耐熱性に劣る。比較例3は、エチレン系不飽和カルボン酸の使用量が本発明の範囲未満の例であり、耐水性、耐熱性に劣る。比較例4は、エチレン系不飽和カルボン酸の使用量が本発明の範囲を超える例であり、耐水性に劣る。比較例5は、示差熱分析法により測定される重合体のガラス転移温度の最も高い値が本発明の範囲を超える例であり、耐熱性に劣る。比較例6は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびエチレン系不飽和カルボン酸を用いていない例であり、密着性、耐水性に劣る。比較例7は、表3に示したビニル系単量体

17

を共重合した共重合体ラテックスとポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスを混合した例であり、耐候性、密着性に劣る。比較例8は、グラフト交叉剤を共縮合していないポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスを用いた例であり、耐候性、密着性に劣る。比較例9は、ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスの量が本発明の範囲未満の例であり、光沢保持率、耐水性、耐熱性に劣る。比較例10は、ポリオルガノシロキサン系重合体ラテックスの量が本発明の範囲を超える例であり、耐水性に劣る。

【0034】

【発明の効果】本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、ビニル系単量体を重合し、かつ示差熱分析法により測定される重合体のガラス転移温度の最も高い値が80℃以下になるように調整することによって得られる。本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジ

18

ョンは、特に水性塗料に用いた場合、優れた性能を発揮する。本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、クリアー塗料、着色塗料双方の適しており、例えばコンクリート、モルタル、スレートなどの無機基材へ塗装した場合、その優れた耐候性により塗膜表面の劣化を防ぎ、また優れた密着性、耐水性により浸水による塗膜の膨れを防ぐことができる。本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、多種の用途に使用が可能であり、水性塗料としては、建築内装・外装用塗料、鋼構造物用塗料、コンクリート構造物用塗料、家庭用塗料、屋根用塗料、床用塗料、プラスチック用塗料、皮革用塗料、金属用塗料、紙用塗料などに好適である。また、本発明のポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、水性塗料以外に、粘着剤用、フローアポリッシュ用、セメント混和剤用、カーペットバックリング剤用、シーラント用、紙・繊維コーティングおよび含浸用としても使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 D 133/10

識別記号

P G G

庁内整理番号

7242-4 J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 平春 晃男

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 松本 誠

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シ  
リコーン株式会社内

(72)発明者 善林 三千夫

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シ  
リコーン株式会社内